

JP40-5062

1. A method for selectively hydrogenating fats and oils to regulate the saturation degree of an unsaturated substance contained in the fats and oils, which comprises causing the fats and oils to come into contact with particles of a nickel catalyst that is suspended in oil while being supported on macroporous silica and has a particle size between 20 and 200 microns and a particle density of 1 g/ml or less, agitating the mixture, passing hydrogen through the agitated mixture of the fats and oils and the catalyst particles while causing hydrogen to come into close contact with the agitated mixture, continuously removing the treated fats and oils from the flow of the agitated mixture while keeping the catalyst in the remaining fats and oils, and then adding fresh oil to the agitated mixture at a speed that enables substantially constant maintenance of the volume of the fats and oils in the agitated mixture.

油の水添

特 願 昭 38—14166
出 願 日 昭 38.3.29
優先権主張 1962.3.30 (アメリカ国)
発 明 者 フランシス、ウィリアム、カーシュ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ブルー
マル、パーク、ウェイ、239
同 ジョン、デグイット、ボッツ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州スプリ
ングフィールド、ルイス、ロード、255
同 ワルター、ジェンクス、サヴォーニン、
ジュニア
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ウエス
トチェスター、アール、デイ3、テイラ
ー、アベニュー、アンド、ルート202
出 願 人 エア、プロダクツ、アンド、ケミカルス
インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ペンシルバニア州フィラ
デルフィア、2区、ワルスト、ストリー
ト、1528
代 表 者 セオドア、アルフレッド、バーチス
代 理 人 弁理士 中松潤之助 外3名

図面の簡単な説明

第1図は本発明の好ましい方法を示す図式的流れ図である、第2図は改良された反応容器実施例の縦方向断面である、第3図は第2図に示された実施例の平面図である、第4図はある部分を除いての、別の実施例の図式的説明図である。

発明の詳細な説明

本発明は不飽和脂肪油と脂肪との触媒使用の水添、さらに詳しくはジエテノインあるいはトリエテノイン酸のグリセライドを含有する食用油を水添してショートニングやマーガリンに使える製品を生成する際における改良に関する。

商業的に行われる高級脂肪酸やそれらのグリセライドの水添は通常バッチ処理技術で行われる。微粉碎金属を触媒として油中に懸濁し、フィルターの高きで油—触媒スラリーを通して触媒を分別し一部分を新しい油と接触させるために循環する連続法が提唱されてきた。そのようなスラリーのポンプ作用や他の取扱い方の複雑さに加えて初期の濾別や他の方法による油中の微粉触媒粒の分

離で相遇する困難、比較的短い触媒寿命のための高い触媒必要量、ならびに水添された油から金属触媒混入物を完全に取除くための精製費の増大のため、これらの系は難点を有する。

他方、固定触媒層を用いる連続水添法が提案され非常に限られた程度で行われた。そのような固定層法はある種の経済的利点、特にこれまで用いられた懸濁触媒法に比し触媒費用の観点から利点があるが、これらの方法は広く商業的に用いられるにいたらなかった。これらの固定層法で相遇する欠点のうち、市販される製品に必要とされる特性、すなわち所定の粘り、可塑性範囲および安定特性を備えるために、マーガリンや一般用ショートニングに必要とされる炭素価と望ましい飽和水準のイソ酸含量の観点から、市販製品に要求される性能に合致する製品を得ることの困難がある。

長い不飽和脂肪酸グリセライドや他の脂肪酸、特に植物に起源をもち、グリセライドエステル为主要脂肪酸成分が16～18個の炭素原子の食用油中に含まれるものの制御された選択的水添に適用できる改良された水添法を提供することが本発明の一つの目的である。

本発明の方法は食用にできない油脂の完全あるいは部分的飽和にも用いられるが、マーガリンや他の関連製品と同様に家庭用のショートニング油の生成のための食用油の処理と関連して充分その利点が発揮される。それらの油は一般にオレイン酸グリセライドとともに、リノールあるいはリノレン酸のグリセライドを特徴的に含有している。望みの水添製品を得るために、多不飽和酸成分を通常のオレイン型の化合物(シス—9—オクタデセノン)へと選択的に制御されて変換し、形成したオレイン化合物が完全に飽和した状態にまで過度に飽和したり、オレイン酸(エライジン酸)やリノレン酸やそれらのアイソマーの高融点トランス型を望ましくないほど生成するおそれのある過度のアイソマー化をしないように水添されねばならない。

食用油の水添によつて得られた生成物の究極的組成は主に水添反応の速さと道順で決定される。これら因子は用いられる特定の触媒によつてのみならず、水添が行われる条件、温度範囲、圧力、接触時間および攪拌速やその油中への水素や触媒の分散の度合によつても大きく影響される。これらの変数を適当に制御することによつて水添最終生成物の組成の要求される均合いと比率が達成される。特に望みの粘り、可塑範囲および安定性を与えるための通常オレイン酸、イソオレイン酸、リノレン酸および完全に飽和された酸の均合いが達成される。

これらおよび他の望ましい諸目的は本発明の方法によつて達成されるが、本発明は再現性のある製品の性能を確実にするために要求されるパッチ法の特徴的制御の融通性のすべてを保留しつつその欠点を付随することなくこれまで提案された連続法の経済的利点を達成する。これらの諸利点と諸業績とは、1 油と密接に混合した触媒を用い、原料油が導入されて、生成した水添生成物が連続的に触媒反応帯から取除かれて、触媒はその場に留められるという新規な技術を用いることによつておよび2 適当な選択性、適当な高い活性および物理的特性、すなわち系の流動機構に用いるに適した粒径分布、密度を有する適当な触媒の選択によつて達成される。

本発明の方法とその利点は実際的な具体例を説明している付図と組合せて以下に記されているところによつて理解されるであろう。

付図の第1図を参照すると、水添されるべき精製漂白された油は貯蔵設備5から取去られ6で真空予備処理を受ける。このような処理は過酸化物、水分、取込められた空気、カルボニル化合物、過酸化された物質を油から除く働きをする。水添に先立つて脂肪油を減圧下で(10 mm Hg 以下)水蒸気といわゆる脱臭前処理するのが常習である。そのような通常の前処理はこれまで通り本発明の操作にも用いられうるが、好ましい具体例でこの段階の改良として、減圧下で(好ましくは5 mm Hg 以下で)水素を用いて後続の水添で充分に破壊されないオキシカルボニル化合物の除去をより確実にすることが提唱される。オキシカルボニル化合物は非常に少量の残存でも触媒に有毒で水添生成物の安定性を減し、臭いと着色体を生ずる。

前処理の後液状油はあらかじめ空にされて水素を満された容器12中に連続的に注入され、大気侵入のないように密封される。容器の内容物は望みの反応温度、一般に66~232℃(150~450°F)の範囲で供給油の性質と目的とする水添生成物の型によつてきまる温度に保たれる。反応容器12は簡単な機械的攪拌器13が備えられている。他の型の攪拌でおきかえられてもよいが上記の場合には単一の鉛直方向の羽根車である。後に指摘されるごとく、油に関する触媒粒の特性は固体の懸濁が容易に達成されるようになっているので、油と触媒を十分な速さで有効に水添されるまで良好に接触させるために反応器中の回転子と固定子という複雑な系に依存する必要はない。もし必要ならば、適当な形の障害装置が渦巻き形成に打勝つために備えつけられてもよい。簡単な形のような障害物は、第2および第3図に示されているように、反応器の壁から内側に突きでている狭い鉛直の梁Bである。第2および第3図に示された具体例はさらに水添された油を導管115を通して取去るための改良された形を示し、容器の側壁にフィルター116を備えて

いる。

新鮮な触媒の所要量が反応器の上部に、重力を利用できるように拵つけられた供給ホッパー14(第1図)から反応器12に充填される。供給ホッパー14は通常反応器12に充填されるべき触媒量を貯えている。もし油で被覆された触媒が用いられるときは、はじめ充填油をライン10を経てホッパー14に通し、そこから全触媒が放出されるまで洗つて、触媒を反応器12に落してその後油の供給をライン9を通して行うことが望ましい。

反応器12はその底部に放出口ライン15を有し、それを通して水添された生成物が連続的に取去られる。排出流中の触媒粒を実質上混入せずに液状生成物を取り出すことを可能にするために、反応器は生成物出口に適当な透過度の液のみを選択的に通過する網あるいはスクリーン16を備えている。

水素は管理された速さと一定の圧力で圧縮器17と反応器の油液面下につながっているガス導入ライン18を通して連続的に反応器中に供給される。図示された具体例ではガス導入口は反応器の底におかれているが、他の配列、たとえば反応器の側壁におかれる配列も用いうる。この具体例においてはガス導入ライン218は液面下に位置するガス放出頭Dに継がれている。水添された油は取出し管215についているフィルター216を通して上向きに取去られる。ライン9によつて充填される新しい油は液面より上のスパージャー(Sparger) Sから反応器中に滴下される。フィルター216は容器212の頭部から吊され容器内でその水平を正しく整備されている。

未反応ガスは液面19より上からライン11(第1図)を通して取出され圧縮器17とライン18を通して反応器に循環される。取出されたガスの一部は、必要に応じて過剰のO₂や他の不純物の堆積を避けるために捨てられその代りに新しく作られた水素がライン20を通して圧縮器に供給される。枝管21は弁22の管理のもとにライン18につながりフィルター16を通して、定期的に必要なに応じてガスを通すために用いられる。

水添された液状生成物は反応器からライン15を通して取出され、たとえば23での熱交換のごとき適当な方法によつて冷却され、貯蔵あるいは本技術でよく知られるように後漂白や脱臭のごとき適当な後処理にまわされる。

反応器12中の油-触媒の液位は、一方では取出しライン15の弁25、他方では反応器の液位を所定の位置に制御するためのライン26と連動する適当な機構24によつて一定に保たれ制御される。液状反応流の一部を側管によつて液面より上で反応器中に放出する循環のための設備もある。

もし水素の前処理が用いられるときは、必要ならば、ライン11を通つて取去られる水素に富むガスの一部を減圧前処理器6に供給するためのライン30をおいてもよい。

操業をはじめるにあたり全系はまず室温で水素を流して洗われ、次に水素を流し続けて所定の操業圧に到達される。好ましい操業圧力としては系内の圧力降下に充分打ちかつだけの、大気圧より少し上の圧力が用いられる。ついで油の流れがライン9を通してはじめられ操業温度にまで加熱される。その間に制御機24によつて定められた所定の液位に到達される。このとき攪拌が始められ触媒が加えられる。これは油をライン10を通して全触媒が反応器12中に流下されるまで流して行われる。始動時の初期の生成物は望みの水添度に達するまでライン27を通して循環され、その後は水添生成物を熱交換器23を通して取出すことが始められる。

本法に用いられるのに適した好ましい触媒はマクロな多孔質のシリカ担体上に支持された2〜20%のニッケルでできたものであり、支持体を蟻酸ニッケルに含浸して水素で還元して作られる。触媒と支持体の製造は出願中の、1959年5月11日付特願番号第812138号に記載されている。担体として用いられるシリカの型はその全空孔体積の少くとも50%が0.004 μ より大きい径の孔からなるものであるべきである。触媒は油中に容易に懸濁し、その中で粘性の上るのを最少限にするために小さい粒密度を有さねばならない。低密度の固体では懸濁は容易に達成されまた低い分散すみやかに維持できる。好ましいマクロの多孔性シリカ担体は300 m^2/g を超える表面積を呈する。良好な分散性と容易な濾過性を保つためには触媒粒は20〜200 μ の粒径範囲にあり大部分が45〜150 μ の範囲に入るべきである。粒密度の意味は各粒子の単位体積あたりの重量、(すなわち粒子間の空間のない場合の粒子の密度)のことである。約0.9 \pm 0.05 g/ml の密度を有する、現在考えている油類については支持されたニッケル触媒粒子は粒密度約0.7〜1.0 g/ml を有するものが好まれる。この条件は触媒担体としてマクロの多孔性のシリカを用いるとき満足される。クラッキング触媒として用いられる代表的な市販のシリカアルミナ粒はほぼ1.5 g/ml の密度を有するが、非常に低い空孔率の支持されないニッケル粉は粒密度8以上を有する。

上に示されたごとく、用いられる処理条件は原料油の組成、望みの水添生成物の種類、その程度、触媒の年令(使用の程度)に依存して変る。本発明の方法は、すべての目的のショートニング、高品質の食卓マーガリン、ならびにポリ未飽和ショートニング類、冬季も液状のショートニング類およびサラダ油として、またはそれらに混ぜることのできる貯蔵油として望みの沃素価と他の必

要な特性の生成物をいつでも容易に作れるよう制御できるという観点から高度の融通性を与えるものである。一般にこれらの生成物のすべてに対して大気圧近くから約5.3 kg/cm^2 (75 psig)より低い圧力、好ましくは93〜176 $^{\circ}C$ (200〜350 $^{\circ}F$)の範囲の温度が用いられる。反応器中の触媒の量は重量で油の0.02〜0.5%にあたる範囲内である。油の滞留時間は温度と触媒濃度とによつて変るが、通常沃素価130の原料油を約100〜110(ポリ未飽和物の場合)あるいはマーガリンや全目的用ショートニング類に望まれる70〜90の範囲に下げる場合には約80〜300分の範囲内にある。説明された型の反応器に対する攪拌器の速さは約200〜1000 RPMという通常の範囲内にあるが、容器の配置と攪拌機の型に依存して速くも遅くもできる。水素の流速は、望みの水添の度合いを達成するに充分なだけ水素があるかぎり臨界的でない。

例 1

以下に記されるいくつかの実験において用いられた触媒は100〜325メッシュの大きさの粒密度0.712 g/ml のものであり、8.6%の蟻酸ニッケル中に破碎されたマクロの多孔性シリカ粒を含浸し、水素中で2時間540 $^{\circ}C$ 1000 $^{\circ}F$ において還元して作られたものである。触媒は反応器中に充填された新しい油に基づき0.08重量%のニッケルが含まれるだけの量が用いられた。

原料は次の特性の大豆油であつた：

IV = 132.1 ; C_{18} 飽和物 = 3.2 重量% ; 分離されたトランス異性体 = 0 ; そして第I表に記された条件下で実験され同表の結果を得た：

第 I 表

実験番号	1	2	3	4
平均温度 ; $^{\circ}C$ ($^{\circ}F$)	134 (272)	130 (267)	110 (230)	82 (180)
圧 力	大気圧	大気圧	大気圧	大気圧
滞留時間 ; 分	274	119	118.7	104.2
平均攪拌速 ; RPM	551	1025	1010	1015
H_2 流速 ; m^3 / 井油	0.03 ~ 0.06
生 成 分				
IV (沃素価)	85.4	72.5	85.5	107.2
トランス異性体 ; 重量%	46.6	45.9	40.6	19.0
C_{18} 飽和物 ; 重量%	4.4	13.8	8.5	5.5

実験番号1の生成物は食卓マーガリンの特性を有し、実験番号3のそれは家庭用一般目的のショートニングの基礎原料として適している。実験番号4の生成物は、高融点のすなわちかたい固体ショートニング用の脂状生成物と混合される。液状の高いポリ不飽和物含量の基礎原料を提供するが、それはまた低融点の液状油と混合されて望ましいサラダ油を作るのにも使われる。実験番号4

で得られたと同様の性質の、トランス異性体含量 15 ~ 25 % の生成物は一般的に沃素価約 130 を有する食用油を 77 ~ 93 °C (170 ~ 200 °F) で沃素価 100 ~ 115 の油になるまで十分な時間ゆるやかに水添して得られる。

例 2

実験番号 1 の原料と同じ油が用いられたが、触媒は還元で先立つて 14.1 % の蟻酸ニッケルを含有した。油の供給率は油充填量を基礎として 0.08 重量 % のニッケルが存在するようになされた。結果は次のごとくである。

第 II 表

実験番号	5
平均温度 ; °C (°F)	132 (270)
圧 力	大気圧
滞留時間 ; 分	141
平均攪拌速 ; RPM	525
生 成 物	
IV (沃素価)	80.1
トランス異性体 ; 重量 %	48.3
C ₁₈ 飽和物 ; 重量 %	7.7

触媒の粒密度が小さいことの重量性は IV 109 の綿実油について 132 °C (270 °F)、540 RPM、充填油 1 体積あたり水素流 90 体積で行われた次の実験の比較から判明するであろう。

第 III 表

担 体	油中の ニッケル 重量 %	表面積 m ² /g	粒密度 g/ml	IV 70 に 至るまでの 触触時間 (時間)
マクロな多孔性シリカ	0.05	400	0.712	1.17
シリカ-アルミナペレット	0.05	69	1.08	1.40
シリカ-アルミナペレット	0.05	200	1.05	1.40
シリカ-アルミナペレット	0.05	44	1.21	1.58
シリカ-アルミナ粒	0.05	155	1.49	2.15

本発明の方法を実施して、触媒の重大な損失なしに同じ触媒を用いて反応器内容物の 25 回以上の循環の間食用油の十分な水添を行うことができた。油-触媒スラリーが取出され、反応器の外で分離される代表的な連続スラリー法では、循環される触媒 (油とともに取出される部分のほんの一部) は約 10 回の水添サイクルまでしか用いられない。さらに本発明による連続操業では、触媒の活性と選択性が、IV 80 ~ 86 の生成物のトランス異性体 50 % 以上を含む程度にまで低下したら (50 回油の処理をしたときと推定される)、もし望むならばフライ用や商業型ショートニング (60 ~ 70 % までのトランス異性体を含む) 用に適した生成物を作るための操業にして同じ触媒を用いることもできる。

例 3

不飽和物含量が IV 132 に対応する大豆油が例 1 の触

媒を、反応器中の油を基礎として 0.18 重量 % の Ni となる量用いて処理され第 IV 表の結果が得られた。

第 IV 表

操業条件

温度 ; °C (°F)	121 (250)	93 (200)	93 (200)
圧力 ; 気圧 (PSi)	1.8 (25)	1.8 (25)	1.8 (25)
攪拌速 ; RPM	500	500	500
油滞留時間 ; 分	110	110	110
流れ時間 ; 時間	15	41	67

生成物

IV	85	89	85
トランス異性体 ; 重量 %	36	30	32
C ₁₈ 飽和物 ; 重量 %	11	13	16

上記のデータから 40 時間の操業の後条件を厳しくして、たとえば温度をあげてステアレート価が減少され、トランス異性体の含量が増加されることが明かである。この融通性は本発明の方法による操業が特別に有利であることを示すものである。というのは通常のバッチ操業では触媒が低活性になつてしまった後は生成物の制御が最早不可能となるからである。

先行の例の操業においては、低い IV 数と低いトランス異性体含量の水添生成物の生じることから分る通り 95 時間の流れの中にあつても触媒がいまだかなり活性を有する。観察された結果から本発明の方法によつて触媒はニッケルの 1 kg あたり油 28,000 kg 以上を、活性をひどく損失することなく連続して使用しうることが推測される。代表的なバッチ操業で 1000 kg の原料油につき 1 kg のニッケルが用いられたときは、5 回ほどそれを繰返したとき触媒の変化があらわれる。

望みの低い沃素価でトランス異性体と固体との含量が許容できる程度の水添生成物が本発明の方法によつて油を水素と触媒とに充分接触させて得られる。その際低い温度と比較的短い接触時間という比較的ゆるやかな条件で望みの水添を行うことができる。

油の濾過性を良くするために、指示された粒径の触媒を用いることが、大気圧付近で行われる水添の場合には特に重要である。指示された粒径 (100 ~ 325 メッシュ) の触媒粒は油から 1 kg/cm² 以下の圧力で濾過できる ; さらに小さい粒径だとフィルター内の圧損失に打勝つため大気圧以上の圧力が本質的に必要であり低圧での操業は行えない。圧力を増大するとマーガリン原料用に必要とされる水添油を作るのに要求される高度の選択性を達成し制御することがますます困難になる。

あきらかに、これまでに説明された本発明の多くの修正や変更案が、本発明の本質と範囲を離れることなく作りうる。したがって限界は態様と特許請求の範囲によつてのみ定められるべきものである。

本発明の態様は次のごとくである。

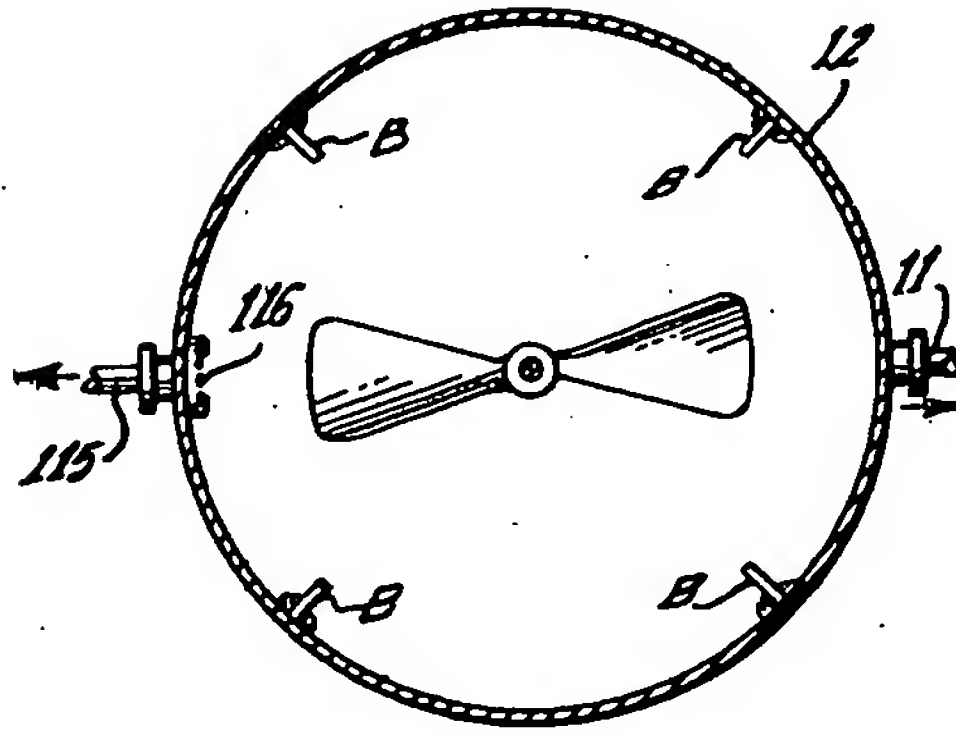
- 1 脂肪や油を選択的に水添して不飽和物を所定量含有するものを作るにあたり、上記の油をその中に懸濁された触媒粒と接触させるために攪拌すること、水素を通して油と触媒との攪拌体とよく接触させること、処理された油の流れを上記攪拌体から連続的に取出すこと、他方触媒は残りの油の中に留めておくこと、および上記の攪拌体に、油の体積が一定に保たれるような速さで新しい油を添加することを特徴とする、油脂の選択的水添方法。
- 2 上記の攪拌体が連続的な速い攪拌の状態に保たれていることを特徴とする第1項記載の方法。
- 3 上記の攪拌体が制御された液面位に保たれていることを特徴とする第1項あるいは第2項記載の方法。
- 4 水素が上記の攪拌体中に液面より下で導入されることを特徴とする第1項、第2項あるいは第3項記載の方法。
- 5 水素が上記の攪拌体の液面より上で取去られ、また上記の攪拌体へと循環されることを特徴とする先行の各項のいずれかに記載の方法。
- 6 処理された油をフィルター装置を通して攪拌体から取出すことによつて触媒は攪拌体中に留めることを特徴とする先行の各項のいずれかに記載の方法。
- 7 一定の時間をおいて周期的に、水素が上記のフィルター装置を通して攪拌体中を通じられそれによつてフィルターを洗浄することを特徴とする第6項記載の方法。
- 8 新しい油が減圧下で水素と前処理され酸化された汚染物をそれから取除くことを特徴とする先行の各項のいずれかに記載の方法。
- 9 上記の前処理が上記の攪拌体から取去られた水素の一部でもつて行われることを特徴とする第8項記載の方法。
- 10 処理される脂肪や油が液状不飽和脂肪酸あるいは高度の不飽和の脂肪酸の液状エステル、好ましくは大豆油のごとく食用のグリセライド油であることを特徴とする先行の各項のいずれかに記載の方法。
- 11 食用のグリセライド油が $93 \sim 176^{\circ}\text{C}$ ($200 \sim 350^{\circ}\text{F}$) の範囲の温度で、触媒と接触しつつ、沃素価が $70 \sim 90$ の範囲となるに十分な平均滞留時間処理されることがを特徴とする第10項記載の方法。
- 12 新しい油が約 130 の沃素価を有し、平均の油の滞留時間が $80 \sim 300$ 分の間にあり、それによつて 1V 平均 86 以下の生成物がトランス異性体含量 50 重量%以下で得られることを特徴とする第11項記載の方法。
- 13 沃素価 130 以上を有する食用グリセライドが $76 \sim 93^{\circ}\text{C}$ ($170 \sim 200^{\circ}\text{F}$) の間の温度で触媒と接触しつつある平均の滞留時間処理されて、沃素価 115 以下、トランス異性体含量 25 重量%以下の油を作ることを特徴とする第10項記載の方法。
- 14 処理される油が密度 $0.9 \pm 0.05\text{ g/ml}$ を有し、上記の触媒が粒密度 1 g/ml 以下を有することを特徴とする先行の各項のいずれかに記載の方法。
- 15 上記の触媒が処理される油の密度より小さい粒密度を有することを特徴とする先行の各項のいずれかに記載の方法。
- 16 上記の触媒が $100 \sim 325$ メッシュ大のシリカ担体上に支持された還元ニッケルからなることを特徴とする前記各項記載の方法。
- 17 上記の触媒が $2 \sim 20\%$ のニッケルを含有することを特徴とする前記各項記載の方法。
- 18 上記の触媒が主として $45 \sim 150\mu$ の間の粒径を有するマクロな多孔性のシリカ上に支持されたニッケルよりなり上記の孔の体積の少くとも 50% が 0.004μ 以上の径を有する孔であること、および上記の触媒用担体が粒密度約 $0.7 \sim 1\text{ g/ml}$ で、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有することを特徴とする前記各項記載の方法。

特許請求の範囲

- 1 油脂を選択的に水素添加してその中に含まれる不飽和物の飽和の程度を調節するにあたり、上記油を、油中に懸濁されるマクロ多孔性シリカ上に支持されるニッケル触媒であつて、 $20 \sim 200$ ミクロンの粒径と 1 g/ml 以下の粒密度とを有する触媒粒子と接触させて攪拌し、水素を油と触媒との攪拌体と緊密に接触させて通過させ、触媒を残存油中に保留しながら、処理された油の流れを上記攪拌体から連続的に取出し、そして攪拌体中の油の体積を実質的に一定不変に維持するような速度にて新鮮油を上記攪拌体に添加することを特徴とする油脂の選択的水素添加方法。

BEST AVAILABLE COPY

第 3 图



第 4 图

